

A8

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-48715

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51) Int. Cl. 5

識別記号

F I

C01B 31/06

A

C30B 29/04

V 7821-4G

H01L 21/265

21/268

Z 8617-4M

8617-4M

H01L 21/265

B

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

(21)出願番号 特願平4-198590

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

(22)出願日 平成4年(1992)7月24日

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 出口 正洋

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 北畠 真

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 平尾 孝

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

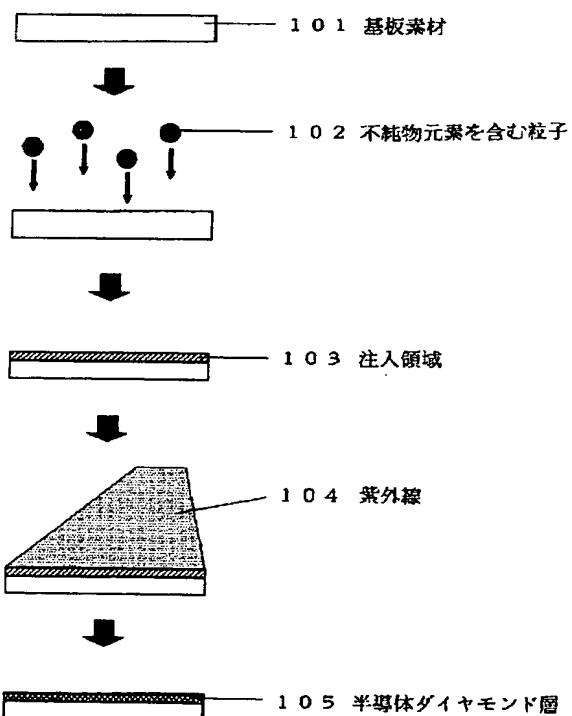
(74)代理人 弁理士 松田 正道

(54)【発明の名称】半導体ダイヤモンドの製造方法

(57)【要約】

【目的】ドナーやアクセプタ準位を形成する不純物元素をダイヤモンドに制御性良く導入し、p形、n形の半導体ダイヤモンドを製造する方法の提供。

【構成】ダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積された基板素材101に対して、加速された粒子102を照射した後に、あるいは照射しながら、基板素材101に紫外線104を照射して、ダイヤモンドの損傷を回復するとともに粒子を活性化させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積された基板素材に対して、加速された粒子を照射した後に、前記基板素材に紫外線を照射することを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項2】 ダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積された基板素材に対して、加速された粒子を照射しながら、前記基板素材に紫外線を照射することを特徴とする半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項3】 基板素材に照射する粒子として、少なくともホウ素(B)、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)等のIII族元素を含む粒子を用いる、あるいは、少なくとも窒素(N)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)等のV族元素を含む粒子を用いることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項4】 基板素材に照射する粒子の加速エネルギーが、50eV～5MeVであることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項5】 基板素材に照射する粒子の量が、1cm²当たり 1×10^{14} ～ 1×10^{17} 個であることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項6】 基板素材に照射する紫外線のエネルギー密度が、0.1～10J/cm²であることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項7】 基板素材に照射する紫外線がエキシマレーザ光であることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体ダイヤモンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子工業における耐環境性素子などの半導体材料として用いられる半導体ダイヤモンドの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体特性を示すダイヤモンドを製造するためには、ドナーやアクセプタ準位を形成する不純物元素をダイヤモンドの中に導入する必要がある。一般的に、シリコンやダイヤモンドのようなIV族元素半導体の場合、ホウ素のようなIII族元素あるいはリンやヒ素のようなV族元素を導入することによって、p形やn形の導電性制御を行なうことができると考えられる。天然のダイヤモンドではホウ素を含むp形のダイヤモンドの存在が知られている。また、メタンや一酸化炭素などの炭素源ガスと水素ガスなどを混合した原料ガスをプラズマなどで分解することによってダイヤモンドを合成するCVD法(化学気相成長法)においても、合成時にホウ素を添加することによってp形の膜が得られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このように、半導体特性を示すダイヤモンドを形成するためには、ドナーやア

クセプタ準位を形成する不純物元素をドープしなければならない。

【0004】 しかしながら、上述のようにホウ素がドープされたp形の天然及び人工合成ダイヤモンドは得られているが、その不純物濃度を制御し、再現性良くかつ、均一に作製することは困難であるという課題がある。

【0005】 また、天然においても、CVD法によって合成されたものにおいても、充分にn形を示すようなダイヤモンドは得られていないという課題がある。

10 【0006】 また、イオン注入によって不純物元素を導入する手法についても試みられてはいるが、注入の際にダイヤモンドに損傷が与えられると共に、熱処理ではその損傷が除去されずに黒鉛化してしまうという課題がある。

【0007】 以上のように、これまで行なわれてきた半導体ダイヤモンドの製造方法は制御性の点などで不十分であり、n形のものは得られておらず、新しい製造方法が必要とされていた。

20 【0008】 本発明は、このような従来の半導体ダイヤモンドの製造方法の課題を考慮し、ドナーやアクセプタ準位を形成する不純物元素をダイヤモンドに制御性良く導入し、p形、n形の半導体ダイヤモンドを製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 第1の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法は、基板素材としてダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積されたものを用い、その基板素材に加速した粒子を照射した後に、紫外線を照射する方法である。

30 【0010】 また、第2の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法は、基板素材としてダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積されたものを用い、その基板素材に加速した粒子を照射しながら、紫外線を照射する方法である。

【0011】 第1または第2の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法において、基板素材に照射する粒子としては、少なくともホウ素(B)、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)等のIII族元素を含む粒子である、あるいは、少なくとも窒素(N)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)等のV族元素を含む粒子であることが好ましい。

【0012】 第1または第2の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法において、基板素材に照射する粒子の加速エネルギーが、50eV～5MeVであることが好ましい。

【0013】 第1または第2の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法において、基板素材に照射する粒子の量が、1cm²当たり 1×10^{14} ～ 1×10^{17} 個であることが好ましい。

【0014】 第1または第2の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法において、基板素材に照射する粒子がイ

オンであることが好ましい。

【0015】第1または第2の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法においては、基板素材に照射する紫外線のエネルギー密度が、 $0.1\sim10\text{J}/\text{cm}^2$ であることが好ましい。

【0016】第1または第2の本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法においては、基板素材に照射する紫外線がエキシマレーザ光であることが好ましい。

【0017】

【作用】本発明の動作原理は次の通りである。

【0018】ドナーあるいはアクセプタを形成すると考えられる不純物元素を含む粒子を加速してダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積されたものに照射することによって、それらの粒子は半ば強制的にダイヤモンドに注入される。当然のことながら、注入直後においては照射の際に生じた損傷（格子欠陥）や不純物元素が格子位置に置換していないため、半導体特性を示さない。この粒子照射領域にあるエネルギー密度以上を持つ紫外線を当てると、紫外線の持つ高いフォトンエネルギーのため、特に不純物粒子注入領域において吸収され、その結果、乱れたダイヤモンド構造は回復すると共に、ダイヤモンドの損傷は除去される。

【0019】その際、導入された不純物粒子も格子位置に置換されるため、活性化し半導体特性を示すようになる。このときの導電性の制御は、照射粒子種並びに照射量、照射エネルギーをコントロールすることによって可能となる。

【0020】また、加速した粒子を照射しながら紫外線を基板素材に照射することによって、損傷除去を容易にすると共に、効率良く半導体ダイヤモンドを形成することが出来る。

【0021】また、基板素材に照射する粒子の構成が、少なくともホウ素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）等のIII族元素を含む粒子であることによって、容易にp形の半導体ダイヤモンドを形成することが可能になる。

【0022】また、基板素材に照射する粒子の構成として、少なくとも窒素（N）、リン（P）、砒素（As）、アンチモン（Sb）等のV族元素を含む粒子であることによって、容易にn形の半導体ダイヤモンドを形成することが可能になる。

【0023】また、基板素材に照射する粒子の加速エネルギーが、 $50\text{eV}\sim5\text{MeV}$ であることによって、応用の際必要とされる領域に不純物粒子をドープすることができる。

【0024】また、基板素材に照射する粒子の量が、 1cm^2 当たり $1\times10^{14}\sim1\times10^{17}$ 個であることによって、応用の際必要とされる量のキャリアを生成することができる。

【0025】また、基板素材に照射する粒子としてイオンを用いることによって、照射粒子の照射量、照射エネ

ルギーなどの制御が容易になる。

【0026】また、照射する紫外線源のエネルギー密度が、 $0.1\sim10\text{J}/\text{cm}^2$ であることによって、活性化に必要なエネルギーを供給することができる。

【0027】また、照射紫外線源としてエキシマレーザを用いることによって、容易に高エネルギー密度の紫外線を照射することが可能になる。

【0028】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【0029】図1は基板素材であるダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積されたもの101に加速した粒子102を照射した後に、紫外線104を照射する手順を示した工程図である。まず、基板素材101に加速した不純物元素を含む粒子102を照射する。その際の粒子の加速エネルギー並びに照射量は、それぞれ50eV～5MeV、 $1\times10^{14}\sim1\times10^{17}$ 個/ cm^2 であるが、中でも50～200keV及び $5\times10^{14}\sim5\times10^{15}$ 個/ cm^2 の範囲が良く用いられる。その結果、基板素材101の表層に不純物元素

20 を含む粒子102が注入された領域103が形成されるが、この注入領域103には粒子照射の影響で損傷が含まれている。統いてこの損傷を取り除き、かつ注入した不純物元素を活性化させるために紫外線104が照射される。この紫外線104の光源としては、重水素ランプ、窒素レーザ、エキシマレーザなどが挙げられる。照射方法としては、連続光あるいはパルス光のいずれでも良く、また照射紫外線のエネルギー密度を $0.1\sim10\text{J}/\text{cm}^2$ 程度に高める目的でレンズで集光する手段も用いられる。照射面積が大きく、紫外線光が広い範囲にわたって

30 照射不可能な場合は、基板素材101を並進移動させる、あるいは紫外線光をスキャンさせるなどの方法が用いられる。中でも、一般的に用いられる光源としては、照射紫外線の波長や照射パワーの兼ね合いから、エキシマレーザ（波長：308nmや179nmなど）を採用することが多い。上記のいずれかの手段で紫外線光を照射した結果、不純物元素の注入層103は半導体特性を示す半導体ダイヤモンド層105になる。

【0030】また、この手順で紫外線照射を行なうときの雰囲気圧力としては、 10^{-5}Torr 以下が好ましい。

【0031】なお、この手順によって行なった具体的な実施例については、（実施例1）として後述する。

【0032】図2は基板素材であるダイヤモンドあるいはダイヤモンドが薄膜状に堆積されたもの101に加速した粒子102を照射しながら、紫外線104を照射する手順を示した工程図である。図1に示したものと同じものについては同じ符号を付しその説明を省略する。また、粒子の照射方法並びに紫外線の照射方法についても図1の説明で行なったものと同一であるので、その説明を省略する。

【0033】なお、この手順によっておこなった具体的

な実施例については、(実施例2)として後述する。

【0034】(実施例1)基板素材101として、マイクロ波プラズマCVD法でシリコン基板上に厚さ $5\mu\text{m}$ 堆積したダイヤモンド薄膜を使用し、図1に示した手順によって粒子及び紫外線照射を行なった。まず、真空ポンプによって基板素材101を設置した容器を充分に真空排気し、圧力が $1\times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下になるようにした。その後、不純物元素を含む粒子102として、イオン源より取り出されたホウ素イオン(B^+)を 100keV に加速して基板素材101に $1\times 10^{15}\text{個}/\text{cm}^2$ だけ照射した。その結果、基板素材に堆積されたダイヤモンド薄膜表層約 $0.3\mu\text{m}$ の領域にホウ素原子が打ち込まれた。しかし、この状態のままでは注入領域103に損傷が存在していると共に、ホウ素原子はほとんど活性化していなかった。そこで照射する紫外線104として、波長が 308nm のエキシマレーザ光をパルス状で照射した。照射条件としては1パルス当り $400\sim 500\text{mJ}$ のエネルギーで、照射回数は10~1000回である。そのときの平均照射エネルギー密度は $1\sim 2\text{J}/\text{cm}^2$ であった。その結果、ホウ素イオンが注入されたダイヤモンド薄膜に形成されていた損傷が除去され、ダイヤモンド構造が回復すると共に、注入されたホウ素がダイヤモンド構造の格子位置に入り、p形の電気特性を持つ半導体ダイヤモンド層105が得られた。同様の方法で他のイオン、例えばアルミニウムやリンなどで行なった場合についても、同様にp形あるいはn形の電気特性を持つものが得られた。また、不純物粒子の照射方法としてイオンを用いず、電気的に中性の粒子を照射した場合においても同様の結果を得た。

【0035】(実施例2) 単結晶のダイヤモンドに粒子照射を行なった場合、ダイヤモンドが受ける損傷の度合はCVD法によって作製された多結晶状のダイヤモンド薄膜に比べて大きいとされている。そこで、基板素材101として単結晶ダイヤモンドを用い、粒子照射をしながら紫外線を照射することによって、形成される損傷を逐次回復することが可能な図2に示した手順によって半導体ダイヤモンドの製造を行なった。まず実施例1と同様に、基板素材101である単結晶ダイヤモンドを設置した容器を真空ポンプによって圧力が $1\times 10^{-6}\text{Torr}$ 以下になるように充分に真空排気し、その後、イオン源より取り出されたホウ素イオン(B^+)を 100keV に加速して基板素材101に照射しながら、紫外線104として波長 308nm のエキシマレーザ光をパルス状に照射した。照射エネルギーは1パルス当り $200\sim 500\text{mJ}$ で、照射サイクルは $0.5\sim 10\text{Hz}$ 程度で行なった。ホウ素の照射量としては $1\times 10^{15}\text{個}/\text{cm}^2$ である。その結果粒子と紫外線の照射を同時に行なうことによって、注入直後の状態でも注入層内に損傷がなく、かつp形の電気特性を持つ半導体ダイヤモンド層105が得られた。同様の方法で他のイオンで行なった場合についても、同様にp形あるいはn形の電気特性を持つものが得られた。また、不純物粒子の照射

方法としてイオンを用いず、電気的に中性の粒子を照射した場合においても同様の結果を得た。

【0036】

【発明の効果】以上述べたところから明らかなように、本発明によれば、従来困難であったダイヤモンドにp形やn形の半導体特性をもたせるための不純物添加を制御性良く、かつ効率的に行なうこと可能とする事が出来る。このことは半導体ダイヤモンドを用いた様々なデバイスの作製の可能性を開いたことになり、耐環境性半導体素子への応用など本発明の工業的価値は非常に高い。

【0037】また、基板素材であるダイヤモンドに不純物元素を含む粒子を照射しながら紫外線を照射する場合は、短時間で処理が可能となるだけでなく、粒子照射によって損傷を受け易い単結晶ダイヤモンドを用いる場合においても処理が可能となる。

【0038】また、基板素材に照射する粒子の構成として、少なくともホウ素(B)、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)等のIII族元素含む粒子を利用する場合は、p形の半導体ダイヤモンドを形成することが容易になる。

【0039】また、基板素材に照射する粒子の構成として、少なくとも窒素(N)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)等のV族元素を含む粒子を用いる場合は、n形の半導体ダイヤモンドを形成することが容易になる。

【0040】また、基板素材に照射する粒子の加速エネルギーを、 $50\text{eV}\sim 5\text{MeV}$ とすることによって、応用の際に必要とされる領域に不純物粒子をドープすることができる。

【0041】また、基板素材に照射する粒子の量を、 1cm^2 当り $1\times 10^{14}\sim 1\times 10^{17}\text{個}$ とすることによって、応用の際に必要とされる量の不純物をドープすることができる。

【0042】また、基板素材に照射する粒子としてイオンを用いる場合は、ダイヤモンドに導入される粒子の加速エネルギー及び導入量などの制御が容易になるので、形成される半導体ダイヤモンド層の制御を行なうことができる。

【0043】また、照射紫外線源のエネルギー密度を $0.1\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ とすることによって、効率的に処理することができる。

【0044】また、照射紫外線源としてエキシマレーザを用いることによって、高エネルギー密度の紫外線を容易に得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】請求項1に記載した本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法における、不純物粒子及び紫外線照射手順を示す概念工程図である。

【図2】請求項2に記載した本発明の半導体ダイヤモンドの製造方法における、不純物粒子及び紫外線照射手順

を示す概念工程図である。

【符号の説明】

101 基板素材

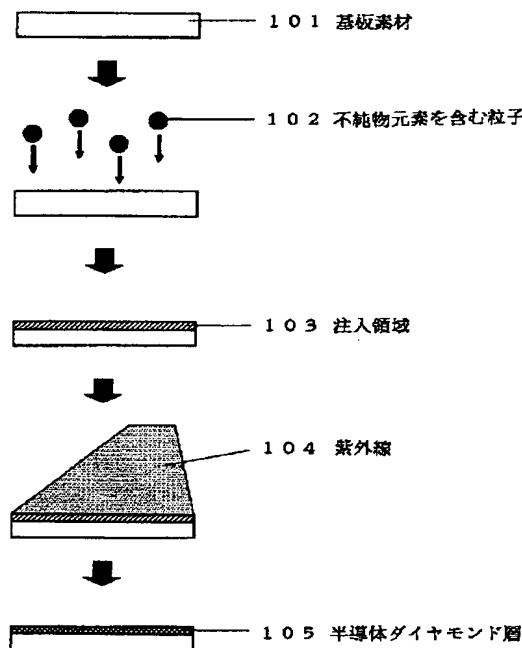
102 不純物元素を含む粒子

103 注入領域

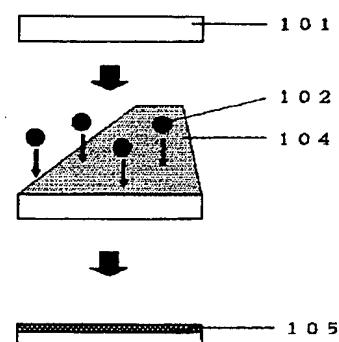
104 紫外線

105 半導体ダイヤモンド層

【図 1】



【図 2】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-048715
(43)Date of publication of application : 22.02.1994

(51)Int.Cl.

C01B 31/06
C30B 29/04
H01L 21/265
H01L 21/268

(21)Application number : 04-198590

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 24.07.1992

(72)Inventor : DEGUCHI MASAHIRO
KITAHATA MAKOTO
HIRAO TAKASHI

(54) PRODUCTION OF SEMICONDUCTOR DIAMOND

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce p-type or n-type semiconductor diamond by introducing an impurity element for forming donor or acceptor level into diamond in high controllability.

CONSTITUTION: A substrate material 101 made of diamond or having a diamond thin film deposited on the substrate is bombarded with accelerated particles 102 and irradiated with ultraviolet ray 104 after or during the bombardment. The damage of diamond is restored and the particles are activated by this treatment.

